

United States Patent [19]

Kerner et al.

[11] Patent Number: 4,704,414

[45] Date of Patent: * Nov. 3, 1987

[54] SURFACE MODIFIED SYNTHETIC,
SILICATIC FILLER, A PROCESS FOR ITS
PRODUCTION AND ITS USE

[75] Inventors: Dieter Kerner; Peter Kleinschmit,
both of Hanau; Alan Parkhouse,
Wesseling; Siegfried Wolff,
Bornheim-Merten, all of Fed. Rep. of
Germany

[73] Assignee: Degussa Aktiengesellschaft,
Frankfurt am Main, Fed. Rep. of
Germany

[*] Notice: The portion of the term of this patent
subsequent to Apr. 30, 2002 has been
disclaimed.

[21] Appl. No.: 764,994

[22] Filed: Aug. 12, 1985

[30] Foreign Application Priority Data

Oct. 12, 1984 [DE] Fed. Rep. of Germany 3437473

[51] Int. Cl.⁴ C09C 3/12; C09C 1/28;
C08K 9/06; C08L 21/00

[52] U.S. Cl. 523/213; 106/288 Q;
106/290; 106/300; 106/308 Q; 106/308 N;
106/309

[58] Field of Search 523/213; 106/309, 288 Q,
106/290, 300, 308 Q, 308 N

[56] References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

3,227,675 1/1966 Huber .
3,567,680 3/1971 Iannicelli .
3,842,111 10/1974 Meyer-Simon .
4,514,231 4/1985 Kerner et al. 523/213

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

787691 2/1973 Belgium .
2558191 7/1976 Fed. Rep. of Germany .

Primary Examiner—Herbert J. Lilling

Attorney, Agent, or Firm—Cushman, Darby & Cushman

[57] ABSTRACT

The invention is directed to the modification of synthetic, silicatic fillers with water insoluble sulfur containing organosilicon compounds. For this purpose, the fillers are converted into an aqueous suspension and treated with the organosilicon compounds, optionally in the presence of an emulsifier. The thus modified filler in vulcanized rubber mixtures results in a clear improvement in the industrial properties of the rubber.

18 Claims, No Drawings

SURFACE MODIFIED SYNTHETIC, SILICATIC FILLER, A PROCESS FOR ITS PRODUCTION AND ITS USE

BACKGROUND OF THE INVENTION

The invention is directed to synthetic silicatic fillers modified with organosilicon compounds, a process for their production and their use in vulcanizable rubber mixtures.

It is known to treat oxidic surfaces with organosilicon compounds in order to improve the bond between oxidic filler and organic polymers of the most varied chemical composition and therewith to improve the reinforcing properties of the filler in the polymer by this treatment.

For example, for this purpose the organosilicon compound in question can be dissolved in an organic solvent and this solution used subsequently to treat, e.g., clay (Papsalos, U.S. Pat. No. 3,227,675).

It is known from Iannicelli U.S. Pat. No. 3,567,680 to modify silica suspended in water with mercapto and aminosilanes. However, the organosilicon compounds in question in the amounts needed for the modification are water insoluble so that in this case also the treatment of the filler is carried out from a solution.

The task of the present invention was to find rubber compatible synthetic silicatic finely divided fillers modified with water insoluble organosilicon compounds and a process for their production in which the operation can be carried out solvent free (i.e., organic solvent free) in aqueous phase in spite of the water insolubility.

SUMMARY OF THE INVENTION

The invention is directed to rubber compatible synthetic silicatic fillers modified on the surface with at least one organosilicon compound, which organosilicon compound is water insoluble and has the formula (1)



wherein

R and R¹ is each an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms or the phenyl group, whereby all the groups R and R¹ in each case can have the same or different meaning and R can also be a C₁-C₄-alkyl-C₁-C₄-alkoxy group,

n is 0, 1 or 2,

Alk is a divalent straight or branched hydrocarbon group having 1 to 6 carbon atoms,

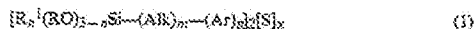
m is 0 or 1,

Ar is an arylene group having 6 to 12 carbon atoms, p is 0 or 1 with the proviso that p and m are not simultaneously 0, and

z is a number from 2 to 8.

A further object of the invention is a process for the production of modified synthetic silicatic filler comprising

(a) emulsifying in water up to 80% of at least one water insoluble organosilicon compound of formula (1)



optionally in the presence of a surface active substance,

(b) mixing this emulsion with an aqueous suspension of a synthetic silicatic, finely divided filler or a mixture of plurality of fillers including such a silicate filler at a temperature of 10° to 50° C. with stirring to provide a

suspension containing 0.3 to 15 wt% of the organosilicon compound (or compounds) based on the filler,

(c) heating the mixture, in a given case to a temperature of 50° to 100° C., preferably from 60° to 80° C., and

(d) after 10 to 120 minutes, preferably within 30 to 60 minutes, filtering off the modified filler and drying at a temperature of 100° to 150° C., preferably from 105° to 120° C., or spray drying.

The organosilicon compounds of formula (1) can be emulsified individually or also as a mixture of several compounds in water. If the total amount of these compounds after mixing with the suspension amounts to less than 3 wt.% (based on the aqueous suspension), a surface active agent is employed to aid the formation of the emulsion.

This is no longer necessary at concentrations of the organosilicon compound (or compounds) of 3 wt.% or more, although it can be helpful.

The emulsion is preferably produced at room temperature. However, there are also suited temperatures which reach to the boiling point of the aqueous emulsion.

The concentration of the organosilicon compound (or compounds) in the emulsion produced amounts to 10 to 80 wt.%, preferably 20 to 50 wt.%, based on the total amount of emulsion.

The pH of the emulsion just as the pH of the filler suspension after the mixing in of the emulsion is weakly acid or weakly alkaline, but is preferably about pH 7.

Under the concept water insoluble, there is meant:

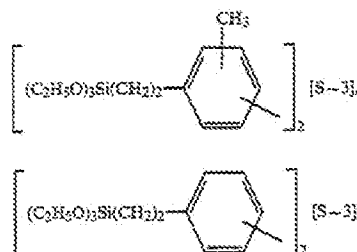
After mixing the emulsion (without surface active material) with the suspension of the filler, there does not form around the filler particles in the desired pH and concentration range a clear solution of the organosilicon compound (or compounds). Rather, there remain

existing the separate phases water and organosilicon compound. The oligosulfidic organosilanes according to the above-mentioned formula (1) are known and can be produced according to known processes. Examples of preferred organosilanes are those producible, e.g., according to Belgian patent No. 787691 (and related Meyer-Simon U.S. Pat. No. 3,842,111, the entire disclosure of which is hereby incorporated by reference and relied upon) and including bis-(trialkoxysilyl-alkyl)-

oligosulfides such as bis-(trimethoxy-, triethoxy-, trimethoxyethoxy-, tripropoxy-, tributoxy-, tri-*i*-propoxy and tri-*i*-butoxy-silyl-methyl)-oligosulfides, namely especially the di-, tri-, tetra-, penta-, hexasulfide etc., furthermore bis-(2-tri-methoxy-, -triethoxy-, -trimethoxyethoxy-, -tripropoxy-, and -tri-*n*- and -*i*-butoxy-ethyl)-oligosulfides, namely especially the di-, tri-, tetra-, penta-, hexasulfides, etc., furthermore the bis-(3-trimethoxy-, -triethoxy-, -trimethoxyethoxy-, -tripropoxy-, -tri-*n*-butoxy-, and tri-*i*-butoxy-silyl-propyl)-oligosulfides namely again the di-, tri-, tetrasulfides, etc. up to the octasulfides, furthermore the corresponding bis-(3-trialkoxysilyl-isobutyl)-oligosulfides, the corresponding bis-(4-trialkoxysilylbutyl)-oligosulfides. Specific examples of suitable oligosulfides are set forth in the Meyer-Simon U.S. patent on col. 2, line 55 to col. 3, line 38 with the proviso that the alkylene group does not have over 6 carbon atoms. Of the oligosulfides useful in the present invention, there are preferred the relatively simply constructed organosilanes of general formula (1) including bis-(3-trimethoxy-, -triethoxy-, and tripropoxysilylpropyl)-oligosulfides, namely the di-, tri-, tetra-, and pentasulfides, especially the triethoxy compounds having 2, 3, or 4 sulfur atoms and their mixtures. Alk in

general formula (i) indicates a divalent straight or branched hydrocarbon group, preferably a saturated alkylene group with a straight carbon chain having 1 to 4 carbon atoms.

Especially suited also are silanes of the following structural formulae:



and their methoxy analogues, producible according to German AS No. 25 58 191.

As surface active materials, there are preferably used nonionic, cationic, and anionic tensides. Their concentration in the emulsion is 1 to 7 wt.%, preferably 3 to 5 wt.%. Examples of these types of tensides are alkylphenolpolyglycol ethers, e.g., p-octylphenolpolyethylene glycol (20 units) ether, p-nonylphenolpolyethyleneglycol (20 units) ether, alkylpolyethyleneglycol ethers, e.g., dodecylpolyethyleneglycol (20 units) ether, polyglycols, e.g., polyethyleneglycol 2000, alkyltrimethylammonium salts, e.g., cetyltrimethylammonium chloride (or bromide), dialkyldimethylammonium salts, e.g., dilauryldimethylammonium chloride, alkylbenzyltrimethylammonium salts, alkylbenzenesulfonates, e.g., sodium p-dodecylbenzenesulfonate, sodium p-nonylbenzenesulfonate, alkylhydrogen sulfates, e.g., lauryl hydrogen sulfate, and alkyl sulfates, e.g., lauryl sulfate.

The synthetic silicate fillers which are modified, as well as mixtures of two or more of these fillers are known fillers in the rubber technology. An essential requirement for their suitability is the presence of OH groups on the surface of the filler particles which can react with the alkoxy groups of the organosilicon compounds. It is a matter of synthetic silicate fillers which are compatible with rubbers and which have the necessary degree of fineness for this use.

As synthetic fillers, there are especially suitable finely divided precipitated silicas and pyrogenically obtained silicas.

The emulsion is mixed in such an amount with the filler suspension that the concentration of the organosilicon compound is 0.3 to 15 wt.%, preferably 0.75 to 15 wt.%, based on the amount of filler.

The modified filler contains 0.3 to 15 wt.%, preferably 0.75 to 5 wt.% of the organosilicon compound based on the dry filler.

They are especially suitable for use in vulcanizable and shapable rubber mixtures which are produced according to the customary process in the rubber industry.

There has been established a disadvantageous effect on the filler surfaces of the surface active agents which in some cases are absorbed.

As suitable types of rubbers there are included all rubbers still containing double bonds and cross-linkable with sulfur as well as vulcanization accelerators to elastomers and mixtures of these rubbers. Especially suited are those which are halogen-free type of rubbers, preferably so-called diene elastomers. There are in-

cluded in this type of rubber, for example, natural and synthetic rubbers which optionally have been oil extended such as natural rubber, butadiene rubber, isoprene rubber (synthetic), butadiene-styrene rubber, butadiene-acrylonitrile rubber, butyl rubber, terpolymers made of ethylene, propylene and, for example, non-conjugated dienes (e.g., cyclooctadiene, norbornadiene). Additionally, there can be used mixtures of the rubbers mentioned with the following additional rubbers: carboxy rubbers, epoxide rubbers, trans-polybutadienes, halogenated butyl rubber, e.g., chlorobutyl rubber and bromobutyl rubber, rubbers made from 2-chlorobutadiene, ethylene-vinyl acetate copolymers, ethylene-propylene copolymers, in a given case even chemical derivatives of natural rubber as well as modified natural rubber. Preferably, there are employed natural rubber and polyisoprene rubber either alone or in mixtures with each other and/or at times in mixture with the above-mentioned rubbers.

The modified filler is admixed in such an amount that the weight portion of the organosilicon compound on it is between 0.3 and 10 wt.%, preferably between 0.75 and 6 wt.%, based on the amount of rubber.

Naturally, thereby there is observed the previously described total parts of the filler in the vulcanizable rubber mixture.

This means that either the total amount of the filler to be added or also a partial amount can be modified. In the latter case, the missing part is then mixed in unmodified form.

The modified fillers produced according to the invention in the vulcanized rubber mixtures lead to a clear improvement of the rubber industry properties in comparison to mixtures without modified fillers.

The compositions can comprise, consist essentially of, or consist of the stated steps with the recited materials.

Unless otherwise indicated, all parts and percentages are by weight.

DETAILED DESCRIPTION

The modified fillers were tested in the following rubber mixtures:

Test Recipe 1 - Natural Rubber			
RSS 1, ML 4 = 67	100		
Filler	50		
ZnO, RS	4		
Stearic acid	2		
Vulcanit CZ	2		
Sulfur	2		
Test Recipe 2 - SBR 1500			
Buna Huls 1500	100		
Filler	50		
ZnO RS	4		
Stearic acid	2		
Vulcanit CZ	2.25	(N-cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamide)	
Sulfur	2		

In regard to the emulsifier used, the organosilicon compound, the fillers it is a matter of the following products:

Emulsifier

Marlowet GFW = Alkylphenolpolyglycoether.

Organosilicon Compound

Si 69 = Bis-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfane.

Fillers

Ultrasil VN3—precipitated silica (Degussa)

Aerosil 130 V—pyrogenic silica (Degussa).

To evaluate the rubber industry properties of the vulcanizate, there were determined the following properties:

Mooney-Viscosity	according to DIN 53 523
Tensile Strength	according to DIN 53 504
Stress Value = Modulus	according to DIN 53 504
Tear Propagation Resistance	according to DIN 53 507
Firestone Ball Rebound	according to AD 20 245
Shore-A-Hardness	according to DIN 53 505
Abrasion Resistance	according to DIN 53 516

EXAMPLE 1

Si 69 was added with vigorous stirring to an aqueous emulsion solution having a concentration of 40 g/l (Marlowet GFW), so that the concentration of Si 69 in the emulsion formed was 90 g/l. Immediately after preparation, this emulsion was added to a suspension of 1.5 kg of Aerosil 130 V in 50 kg of water at 40° C. with stirring.

The suspension was heated to 85° C., subsequently filtered and dried. In an experiment, the heating was eliminated. The dried material was first ground in a tooth disk mill and then in a pinned disk mill.

EXAMPLE 2

There was followed in analogous manner the procedure of Example 1. There was employed as emulsifier Marlowet GFW. There were applied 3.0 parts by weight of silica to 100 parts by weight of Ultrasil VN 3. The product obtained thereby in return was worked into natural and synthetic rubbers.

Results:

Tables 1-4 show the results obtained. It can be seen that there is produced an increase in the industrial rubber properties with the water insoluble Si 69 modified filler of the invention after wet processing with emulsifier than is obtained with the unmodified filler.

In natural rubber by adding Si 69 modified Aerosil 130 V or Ultrasil VN 3, there were clearly improved plasticity of the mixture, tensile strength, modulus, tear resistance, rebound elasticity, and resistance to abrasion.

In the Buna Hüls 1500 synthetic rubber by adding silica modified with Si 69, there are noted increases in modulus, rebound elasticity, and resistance to abrasion. In the case of Aerosil 130 V or Ultrasil VN 3 modified with Si 69 in Buna Hüls 1500, the plasticity of the mixture was improved while adding Si 69 silanized VN 3 additionally led to an increase of tensile strength.

EXAMPLE 3

Modified Pyrogenic Silica in Natural Rubber

TABLE 1

	1	2
RSS 1, ML 4 = 67	100	100
Aerosil 130 V	50	—
Aerosil 130 modified with Si 69 (6 parts by weight to 100 parts by weight aerosil)	—	50

TABLE 1-continued

	1	2
ZnO, RS	4	4
Stearic acid	2	2
Vulcanit CZ	2	2
Sulfur	2	2
ML 4 100° C. (Point)	145	78
Tensile Strength (MPa)	15.1	23.9
Modulus 300% (MPa)	3.1	9.4
Elongation at Break (%)	700	560
Tear Propagation Resistance (N/mm)	14	38
Firestone Ball Rebound (%)	50.4	59.5
Shore Hardness (Degree)	70	62
Abrasion (mm ³)	222	123

EXAMPLE 4

Modified Pyrogenic Silica in Synthetic Rubber

TABLE 2

	1	2
Buna Hüls 1500 (SBR)	100	100
Aerosil 130 V	50	—
Aerosil 130 modified with Si 69 (6 parts by weight to 100 parts by weight aerosil)	—	50
ZnO, RS	4	4
Stearic acid	2	2
Vulcanit CZ	2.25	2.25
Sulfur	2	2
ML 4 100° C. (Point)	170	127
Tensile Strength (MPa)	17.9	17.8
Modulus 300% (MPa)	4.2	12.0
Elongation at Break (%)	670	390
Tear Propagation Resistance (N/mm)	23	19
Firestone Ball Rebound (%)	44.4	45.4
Shore Hardness (Degree)	74	67
Abrasion (mm ³)	134	82

EXAMPLE 5

Modified Precipitated Silica in Natural Rubber

TABLE 3

	1	2
RSS 1, ML 4 = 67	100	100
Ultrasil VN 3	50	—
VN 3 modified with Si 69 (3 parts by weight to 100 parts by weight Ultrasil VN 3)	—	50
ZnO, RS	4	4
Stearic acid	2	2
Vulcanit CZ	2	2
Sulfur	2	2
ML 4 100° C. (Point)	160	121
Tensile Strength (MPa)	15.8	17.9
Modulus 300% (MPa)	3.9	5.9
Elongation at break (%)	640	580
Tear Propagation Resistance (N/mm)	11	22
Firestone Ball Rebound (%)	57.5	60.2
Shore Hardness (Degree)	64	63
Abrasion (mm ³)	218	174

EXAMPLE 6

Modified Precipitated Silica in Synthetic Rubber

TABLE 4

	1	2
Buna Hüls 1500 (SBR)	100	100
Ultrasil VN 3	50	—
VN 3 modified with Si 69 (3 parts by weight to 100 parts by weight Ultrasil VN 3)	—	50
ZnO, RS	4	4
Stearic acid	2	2

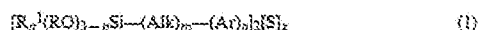
TABLE 4-continued

	1	2
Vulcanizate CZ	2.25	2.25
Sulfur	2	2
ML 4 100° C. (Point)	144	125
Tensile Strength (MPa)	12.8	16.5
Modulus 300% (MPa)	3.7	8.5
Elongation at break (%)	630	470
Tear Propagation Resistance (N/mm)	18	11
Firestone Ball Rebound (%)	42.9	47.6
Shore Hardness (Degree)	65	67
Abrasion (mm ³)	148	101

The entire disclosure of German priority application No. P3437473.6 is hereby incorporated by reference.

What is claimed is:

1. A synthetic silicatic filler having the surface modified with a water soluble organosilicon compound of the formula:



wherein

R is an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms, phenyl, or a C₁-C₄-alkyl-C₁-C₄alkoxy group, R¹ is an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms or phenyl,

Alk is a divalent 1 to 6 carbon atom group,

n is 0, 1 or 2,

m is 0 or 1,

Ar is an arylene group having 6 to 12 carbon atoms, p is 0 or 1 with the proviso that both m and p cannot be 0, and

x is a number from 2 to 8.

2. A filler according to claim 1 wherein n is 0, p is 0, and m is 1.

3. A filler according to claim 1 where R is alkyl having 1 to 4 carbon atoms, alk is an alkylene group having 1 to 4 carbon atoms, and x is 2 to 4.

4. A filler according to claim 3 wherein the compound of formula (1) is bis-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfane.

5. A filler according to claim 1 wherein the silicatic filler is pyrogenic silica or precipitated silica.

6. A process for the production of a filler according to claim 1 comprising:

(a) emulsifying up to 80 wt.% of an organosilicon compound according to claim 1 in water,

(b) mixing this emulsion with an aqueous suspension of a silicatic synthetic filler at a temperature of 10° to 50° C. with stirring in proportions that there are present in the suspension mixture 0.3 to 15 wt.% of the organosilicon compound of formula (2) based on the filler,

(c) heating the mixture to 50° to 100° C., and

(d) filtering the filler off after 10 to 120 minutes and drying the suspension.

7. A process according to claim 6 comprising emulsifying in step (a) in the presence of a surface active agent.

8. A process according to claim 6 comprising emulsifying in step (a) in the absence of a surface active agent.

9. A composition comprising a vulcanizable rubber and a filler according to claim 1.

10. A composition comprising a vulcanizable rubber and a filler according to claim 2.

11. A composition comprising a vulcanizable rubber and a filler according to claim 3.

12. A composition comprising a vulcanizable rubber and a filler according to claim 4.

13. A composition comprising a vulcanizable rubber and a filler according to claim 5.

14. A product obtained by vulcanizing the composition of claim 9 in the presence of sulfur.

15. A product according to claim 14 wherein the vulcanizable rubber is a diene elastomer.

16. A composition according to claim 9 wherein the vulcanizable rubber is a diene elastomer.

17. A composition according to claim 16 wherein the diene elastomer is natural rubber, butadiene rubber, synthetic isoprene rubber, butadiene-styrene rubber, butadiene-acrylonitrile rubber, butyl rubber, or an ethylene-propylene terpolymer rubber.

18. A composition according to claim 17 wherein the diene elastomer is natural rubber or butadiene-styrene copolymer, the silicatic filler is pyrogenic silica or precipitated silica and the compound of formula (1) is bis-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfane.

* * * * *

YR.TOS- P923

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑬ Anmeldenummer: 85107932.7
⑭ Anmeldetag: 25.06.85
⑮ Int. Cl.⁴: C 08 K 9/06, C 08 L 21/00,
C 09 C 3/12
// (C 08 K 9/06, 3.36)

⑯ Priorität: 12.10.84 DE 3437473	⑰ Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft, Weissfrauenstrasse 9, D-6000 Frankfurt am Main 1 (DE)
⑱ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 16.04.85 Patentblatt 86/18	⑲ Erfinder: Kerner, Dieter, Dr., Am Hexenpfad 21, D-6450 Hansu 1 (DE) Erfinder: Kleinschmit, Peter, Dr., Wildaustrasse 19, D-6450 Hansu 9 (DE) Erfinder: Parkhouse, Alan, Bussardweg 31, D-5047 Wesseling (DE) Erfinder: Wolff, Siegfried, Weiherstrasse 28, D-5303 Bornheim-Merten (DE)
⑳ Benannte Vertragsstaaten: DE FR GB	

㉔ An der Oberfläche modifizierte synthetische silikatische Füllstoffe, ein Verfahren zur Herstellung und deren Verwendung.

㉕ Die Erfindung betrifft die Modifizierung von synthetischen, silikatischen Füllstoffen mit wasserunlöslichen, schwefelhaltigen Organosiliciumverbindungen.
Die Füllstoffe werden zu diesem Zweck in eine wässrige Suspension überführt und mit den Organosiliciumverbindungen gegebenenfalls in Gegenwart eines Emulgators behandelt.
Die so modifizierten Füllstoffe führen in vulkanisierten Kautschukmischungen zu einer deutlichen Verbesserung der gummitecnischen Eigenschaften.

EP 0 177 674 A2

1 D e g u s s a Aktiengesellschaft
 Frankfurt am Main

5 An der Oberfläche modifizierte, synthetische
 silikatische Füllstoffe, ein Verfahren zur
 Herstellung und deren Verwendung

10 Die Erfindung betrifft mit Organosiliciumverbindungen
 modifizierte synthetische silikatische
 Füllstoffe, ein Verfahren zur Herstellung und deren
 Verwendung in vulkanisierbaren Kautschukmischungen.

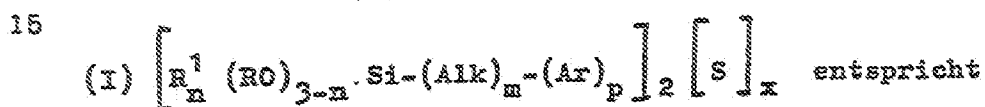
15 Es ist bekannt, oxidische Oberflächen mit Organo-
 siliciumverbindungen zu behandeln, um durch diese
 Vorbehandlung den Verbund zwischen oxidischem Füll-
 stoff und organischen Polymeren unterschiedlichster
 chemischer Zusammensetzung und damit die verstärkenden
20 Eigenschaften der Füllstoffe in den Polymeren zu
 verbessern.

 Zu diesem Zweck kann man z.B. die betreffende Organo-
 siliciumverbindung in einem organischen Lösungsmittel
25 auflösen und mit dieser Lösung anschließend z.B.
 Clays behandeln (US-PS 3 227 675) Huber).

 Aus der US-PS 3 567 680 ist bekannt, in Wasser sus-
 pendierte Kieselsäure mit Mercapto- und Aminosilanen zu
30 modifizieren. Die betreffenden Organosiliciumverbin-
 dungen sind jedoch in den für die Modifizierung
 nötigen Mengen wasserlöslich, so daß auch in diesem
 Fall die Behandlung des Füllstoffs aus einer Lösung
 heraus erfolgt.
35

- 1 Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, mit wasser-
unlöslichen Organosiliciumverbindungen modifizierte, mit
Kautschuken verträgliche synthetische silikatische,
feinteilige Füllstoffe und Verfahren zu ihrer Her-
5 stellung zu finden, bei denen man trotz der Wasserun-
löslichkeit lösungsmittelfrei in wässriger Phase
arbeiten kann.

Gegenstand der Erfindung sind mit Kautschuken ver-
10 trägliche, synthetische silikatische
Füllstoffe, an der Oberfläche modifiziert mindestens
einer Organosiliciumverbindung, die dadurch gekenn-
zeichnet sind, daß die Verbindung wasserunlöslich ist
und der Formel (I)



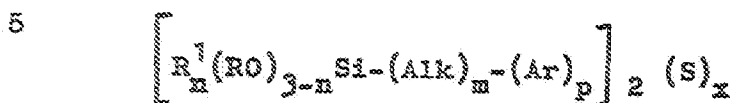
in der bedeuten:

- R und R^1 eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-
20 atomen den Phenylrest, wobei alle Reste R und R^1 je-
weils die gleiche oder eine verschiedene Bedeutung
haben können, R eine C_1 - C_4 -Alkyl- C_1 - C_4 -Alkoxigruppe,
n: 0, 1 oder 2
Alk: einen zweiwertigen, geraden oder verzweigten
25 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
m: 0 oder 1
Ar: einen Arylenrest mit 6 bis 12 A-Atomen
p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, daß p und m nicht gleich-
zeitig 0 bedeuten und
30 x: eine Zahl von 2 bis 8.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Ver-
fahren zur Herstellung der modifizierten
synthetischen silikatischen Füllstoffe, das dadurch
35

1 gekennzeichnet ist, daß man

a) bis zu 80 Gew.-% mindestens einer wasserunlöslichen Organosiliciumverbindung mit der Formel I



in Wasser emulgiert, gegebenenfalls in Anwesenheit einer oberflächenaktiven Substanz,

10

b) diese Emulsion mit der wässrigen Suspension eines synthetischen silikatischen, feinteiligen Füllstoffes oder einer Mischung verschiedener Füllstoffe bei einer Temperatur von 10 bis 50°C, unter Rühren vermischt, daß in der Suspension 0,3 bis 15 Gew.-% der Organosiliciumverbindung(en), bezogen auf den Füllstoff, enthalten sind.

15

c) das Gemisch gegebenenfalls auf eine Temperatur von 50 bis 100 °C, bevorzugt von 60 bis 80 °C aufheizt,

20

d) und nach Ablauf von 10 bis 120 min, bevorzugt von 30 bis 60 min, den modifizierten Füllstoff abfiltriert und bei Temperaturen von 100 bis 150 °C, bevorzugt von 105 bis 120 °C, trocknet oder die Suspension sprühtrocknet.

25

Die Organosiliciumverbindungen mit der Formel I können einzeln oder auch als Gemisch verschiedener Verbindungen in Wasser emulgiert werden. Beläuft sich die Gesamtmenge dieser Verbindungen nach der Vermischung mit der Suspension auf weniger als 3 Gew.-% (bezogen auf die wässrige Suspension), wird eine oberflächenaktive Substanz zur Unterstützung der Emulsionsbildung zugesetzt.

30

Dies ist bei Konzentrationen der Organosiliciumverbindung(en) ab 3 Gew.-% nicht mehr notwendig, obwohl es hilfreich sein kann.

35

1 Man stellt die Emulsion bevorzugt bei Raumtemperatur her. Es sind aber auch Temperaturen geeignet, die bis zum Siedepunkt der wässrigen Emulsion reichen.

5 Die Konzentration der Organosiliciumverbindung(en) in der hergestellten Emulsion beläuft sich auf 10 bis 80 Gew.%, bevorzugt 20 bis 50 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge der Emulsion.

10 Der pH-Wert der Emulsion liegt ebenso wie der pH-Wert der Füllstoffsuspension nach dem Zumischen der Emulsion im schwach sauren oder schwach alkalischen, bevorzugt aber bei einem pH-Wert von etwa 7.

15

Unter dem verwendeten Begriff wasserunlöslich ist zu verstehen:

Nach dem Vermischen der Emulsion (ohne oberflächenaktive Substanz) mit der Suspension des Füllstoffs bildet sich um die Füllstoffteilchen herum im gewünschten pH- und Konzentrationsbereich keine klare Lösung der Organosiliciumverbindung(en). Es bleiben vielmehr die getrennten Phasen Wasser und Organosiliciumverbindung bestehen.

20

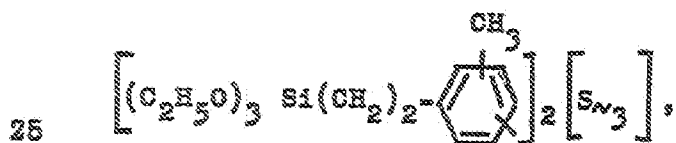
Die oligosulfidischen Organosilane gemäß der oben angegebenen allgemeinen Formel I sind an sich bekannt und können nach bekannten Verfahren hergestellt werden.

25

Beispiele für vorzugsweise eingesetzte Organosilane sind die z.B. nach der BE-PS 787 691 herstellbaren, Bis-(trialkoxysilyl-alkyl)-oligosulfide wie Bis-(trimethoxy-, -triäthoxy-, -trimethoxyäthoxy-, -tripropoxy-, -tributoxy-, -tri-i-propoxy- und -tri-i-butoxy-silyl-methyl)-oligosulfide und zwar insbesondere die Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexasulfide usw., weiterhin Bis-(2-tri-methoxy-, -triäthoxy-, -trimethoxyäthoxy-, -tripropoxy- und -tri-n- und -i-butoxy-äthyl)-oligosulfide und zwar insbesondere die Di-, Tri-, Tetra-,

35

- 1 Penta-, Hexasulfide usw., ferner die Bis-(3-trimethoxy-,
-triäthoxy-, -trimethoxyäthoxy-, -tripropoxy-, -tri-n-
butoxy- und tri-i-butoxy-silyl-propyl) oligosulfide
und zwar wiederum die Di-, Tri-, Tetrasulfide usw
5 bis zu Octasulfiden, des weiteren die entsprechenden
Bis-(3-trialkoxysilylisobutyl)-oligosulfide, die
entsprechenden Bis-(4-trialkoxysilylbutyl)-oligosulfide.
Von diesen ausgewählten, relativ einfach aufgebauten
Organosilanen der allgemeinen Formel I werden wiederum
10 bevorzugt die Bis-(3-trimethoxy-, -triäthoxy- und
tripropoxysilylpropyl)-oligosulfide, und zwar die
Di-, Tri-, Tetra- und Pentasulfide, insbesondere die
Triäthoxverbindungen mit 2, 3 oder 4 Schwefelatomen
und deren Mischungen. Alk bedeutet in der allgemeinen
15 Formel I einen zweiwertigen, geraden oder verzweigten
Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise einen gesättigten
Alkylrest mit gerader Kohlenstoffkette mit 1 bis 4
Kohlenstoffatomen.
- 20 Speziell geeignet sind auch die Silane mit der
folgenden Strukturformel



30 Methoxianaloga, herstellbar nach der DE-AS 25 58 191.

Als oberflächenaktive Substanzen finden bevorzugt
nichtionogene, kationische und anionische Tenside
Verwendung. Ihre Konzentration in der Emulsion beträgt
35 1 bis 7 Gew.%, bevorzugt 3 bis 5 Gew.%.
...

- 6 -

- 1 Beispiele für derartige Tenside sind Alkylphenolpoly-
glycolether, Alkylpolyglycolether, Polyglycole,
Alkyltrimethylammoniumsalze, Dialkyldimethylammonium-
salze, Alkylbenzyltrimethylammoniumsalze, Alkylbenzol-
5 sulfonate, Alkylhydrogensulfate, Alkylsulfate.

Die zu modifizierenden synthetischen Füllstoffe,
auch als Gemisch von zwei oder mehr dieser Füllstoffe,
sind an sich in der Kautschuktechnologie bekannte Füll-
10 stoffe. Wesentliche Voraussetzung für ihre Eignung
ist das Vorhandensein von OH-Gruppen an der Ober-
fläche der Füllstoffteilchen, die mit den Alkoxigruppen
der Organosiliciumverbindungen reagieren können. Es
handelt sich um synthetische silikatische Füllstoffe,
15 die mit Kautschuken verträglich sind, und die für
diese Verwendung notwendige Feinteiligkeit aufweisen.

Als synthetische Füllstoffe sind besonders feinteilige
gefällte Kieselsäuren und pyrogen gewonnene Kiesel-
20 säuren geeignet.

- Die Emulsion wird in derartigen Mengen mit der
Füllstoffsuspension vermischt, daß die Konzen-
tration der Organosiliciumverbindung 0,3 bis
25 15 Gew.-%, bevorzugt 0,75 bis 15 Gew.-%, bezogen
auf die Füllstoffmenge beträgt.

30

35

- 1 Die modifizierten Füllstoffe enthalten 0,3 bis 15 Gew.%, bevorzugt 0,75 bis 6 Gew.-% der Organosiliciumverbindungen, bezogen auf den trockenen Füllstoff.
- 5 Sie sind besonders geeignet zur Verwendung in vulkanisier- und formbaren Kautschukmischungen, die nach den üblichen Verfahren in der Gummiindustrie hergestellt werden.
- Eine nachteilige Wirkung der auf den Füllstoffober-
- 10 flächen eventuell adsorbierten oberflächenaktiven Substanzen ist nicht festzustellen.

- Zu den geeigneten Kautschukarten zählen alle noch Doppelbindungen enthaltende und mit Schwefel sowie
- 15 Vulkanisationsbeschleuniger(n) zu Elastomeren vernetzbare Kautschuke und deren Gemische. Insbesondere sind dies die halogenfreie Kautschukarten, vorzugsweise sogenannte Dien-Elastomere. Zu diesen Kautschukarten zählen beispielsweise, gegebenenfalls ölgestreckte,
- 20 natürliche und synthetische Kautschuke, wie Naturkautschuke, Butadienkautschuke, Isoprenkautschuke, Butadien-Styrol-Kautschuke, Butadien-Acrylnitril-Kautschuke, Butylkautschuke, Terpolymere aus Äthylen, Propylen und zum Beispiel nichtkonjugierten Dienen.
- 25 Ferner kommen für Kautschukgemische mit den genannten Kautschuken die folgenden zusätzlichen Kautschuke infrage:
- Carboxylkautschuke, Epoxidkautschuke, Trans-Polyphen-
- 30 tenamer, halogenierte Butylkautschuke, Kautschuke aus 2-Chlor-Butadien, Äthylen-Vinylacetat-Copolymere, Äthylen-Propylen-Copolymere, gegebenenfalls auch chemische Derivate des Naturkautschuks sowie modifizierte Naturkautschuke. Vorzugsweise werden Naturkautschuke
- 35 und Polyisopren-Kautschuke eingesetzt und zwar allein oder in Mischungen miteinander und/oder jeweils in Mischung mit den obengenannten Kautschuken.

- 8 -

1 Der modifizierte Füllstoff wird in der Menge zugemischt,
daß der Gewichtsanteil der auf ihm enthaltenen Organo-
siliciumverbindung zwischen 0,3 und 10 Gew.-%,
bevorzugt zwischen 0,75 und 6 Gew.-%, bezogen auf den

5 Kautschukanteil, liegt.

Dabei ist natürlich der vorgeschriebene Gesamtanteil des
Füllstoffs in der vulkanisierbaren Kautschukmischung
zu beachten.

Das bedeutet, daß sowohl die Gesamtmenge des einzu-
10 setzenden Füllstoffs als auch eine Teilmenge modifiziert
sein kann. Im letzteren Fall ist der noch fehlende
Teil dann in nicht modifizierter Form zuzumischen.

Die erfindungsgemäß hergestellten modifizierten Füll-
15 stoffe führen in den vulkanisierten Kautschukmischungen
zu einer deutlichen Verbesserung der gummitecnischen
Eigenschaften im Vergleich zu Mischungen ohne modi-
fizierte Füllstoffe.

20 Die modifizierten Füllstoffe wer-en in folgenden
Kautschukmischungen getestet:

Testrezeptur 1 - Naturkautschuk

25	RSS 1, ML 4 = 67	100
	Füllstoff	50
	ZnO, RS	4
	Stearinsäure	2
	Vulkacit C2	2
30	Schwefel	2

- 9 -

1	<u>Testrezeptur 2 - SBR 1500</u>	
	Buna Hüls 1500	100
	Füllstoff	50
	ZnO RS	4
5	Stearinsäure	2
	Vulkacit CZ	2,25 (N-Cyclohexyl-2-benzo- thiazolsulfenamid)
	Schwefel	2

10 Bei dem verwendeten Emulgator, der Organosiliciumver-
bindung und den Füllstoffen handelt es sich um
folgende Produkte:

Emulgator

15 Marlowet GFW = Alkylphenolpolyglycoether.

Organosiliciumverbindung

Si 69 = Bis-(3-triethoxisilylpropyl)-tetrasulfan.

Füllstoffe

20 Ultrasil VN 3 - Gefällte Kieselsäure (Degussa)
Aerosil 130 V - Pyrogene Kieselsäure (Degussa).

25 Zur Beurteilung der gummitechnischen Eigenschaften
der Vulkanisate werden folgende Werte ermittelt:

	Mooney-Viskosität	gemäß DIN 53 523
	Zugfestigkeit	gemäß DIN 53 504
	Spannungswert = Modul	gemäß DIN 53 504
	Weiterreißwiderstand	gemäß DIN 53 507
30	Firestone Ball Rebound	gemäß AD 20 245
	Shore-A-Härte	gemäß DIN 53 505
	Abriebwiderstand	gemäß DIN 53 516

1 Beispiel 1

Zu einer wässrigen Tensidlösung mit einer Konzentration von 40 g/l wird unter starkem Rühren Si 69 zugegeben, so daß die Konzentration an Si 69 in der gebildeten Emulsion 90 g/l beträgt. Sofort nach der Zubereitung wird diese Emulsion in eine Suspension von 1,5 kg Aerosil 130 V in 50 kg Wasser bei 40°C unter Rühren gegeben.

10

Die Suspension wurde auf 85°C aufgeheizt, anschließend filtriert und getrocknet. In einem Versuch wurde auf das Aufheizen verzichtet. Das getrocknete Material wurde zuerst auf einer Zahnscheibenmühle und anschließend auf einer Stiftmühle vermahlen.

Beispiel 2

20 Die Vorgehensweise erfolgte analog Beispiel 1. Als Emulgator wurde Marlowet GFW eingesetzt. Es wurden 3,0 Gewichtsteile Silan auf 100 Gewichtsteile Ultrasil VN 3 aufgebracht. Das hiermit erhaltene Produkt wurde wiederum in Natur- und Synthesekautschuk eingearbeitet.

Ergebnisse:

30 Die Tabellen 1 - 4 zeigen die erhaltenen Resultate. Es kann festgestellt werden, daß für das wasserunlösliche Si 69 eine Modifizierung des Füllstoffs nach dem Naßverfahren mit Emulgator eine Erhöhung der gummitecnischen Eigenschaften gegenüber dem nicht-modifizierten Füllstoff erzielt wird.

- 1 In Naturkautschuk werden durch Einsatz von mit Si 69
modifiziertem Aerosil 130V bzw. Ultrasil VN 3 Mischungs-
plastizität, Zerreißfestigkeit, Modul, Einreifestig-
keit, Rückprallelastizität und Abriebwiderstand
5 deutlich verbessert.

- Beim Buna Hüls 1500 Synthesekautschuk sind durch Einsatz
von o.g. mit Si 69 modifizierten Kieselsäuren
Erhöhungen in Modul, Rückprallelastizität und Abrieb-
10 widerstand zu verzeichnen. Im Falle mit Si 69 modifiziertem
Aerosil 130V bzw. Ultrasil VN 3 in Buna Hüls 1500
wird die Mischungsplastizitt verbessert, während
Einsatz von mit Si 69 silanisiertem VN 3 zusätzlich
zu einer Zerreifestigkeitserhhung fhrt.

15

Beispiel 3: Modifizierte pyrogene Kieselsäure in
Naturkautschuk

Tabelle 1:		1	2
20	RSS 1, ML 4 = 67	100	100
	Aerosil 130V	50	-
	Mit Si 69 modifizier- tes Aerosil (6 GT auf 100 GT Aerosil)	-	50
	ZnO, RS	4	4
25	Stearinsäure	2	2
	Vulkacit CZ	2	2
	Schwefel	2	2
	ML 4 100°C	(Punkte) 145	78
30	Zerreißfestigkeit	(MPa) 15,1	23,9
	Spannungswert 300 %	(MPa) 3,1	9,4
	Bruchdehnung	(%) 700	560
	Weiterreißwiderstand	(N/mm) 14	38
	Firestone Ball Rebound	(%) 50,4	59,5
35	Shore Härte	(Grad) 70	62
	Abrieb	(mm ³) 222	123

1 Beispiel 4: Modifizierte pyrogene Kieselsäure in
Synthesekautschuk

<u>Tabelle 2:</u>		1	2
6	Buna Hüls 1500 (SBR)	100	100
	Aerosil 130V	50	-
	Mit Si 69 modifizier- tes Aerosil (6 GT auf 100 GT Aerosil)	-	50
	ZnO, RS	4	4
10	Stearinsäure	2	2
	Vulkacit CZ	2,25	2,25
	Schwefel	2	2
	ML 4 100°C	(Punkte) 170	127
15	Zerreißfestigkeit	(MPa) 17,9	17,8
	Spannungswert 300 %	(MPa) 4,2	12,0
	Bruchdehnung	(%) 670	390
	Weiterreißwiderstand	(N/mm) 23	10
	Firestone Ball Rebound	(%) 44,4	45,4
20	Shore Härte	(Grad) 74	67
	Abrieb	(mm ³) 134	82

25

30

35

...

1 Beispiel 5: Modifizierte gefällte Kieselsäure in
Naturkautschuk

Tabelle 3:

		1	2
5	RSS 1, ML 4 = 67	100	100
	Ultrasil VN 3	50	-
	Mit Si 69 modifizier- tes VN 3 (3 GT auf 100 GT Ultrasil VN 3)	-	50
10	ZnO, RS	4	4
	Stearinsäure	2	2
	Vulkacit CZ	2	2
	Schwefel	2	2
15	ML 4 100°C (Punkte)	160	121
	Zerreißfestigkeit (MPa)	15,8	17,9
	Spannungswert 300 % (MPa)	3,9	5,9
	Bruchdehnung (%)	640	580
	Weiterreißwiderstand (N/mm)	11	22
20	Firestone Ball Rebound (%)	57,5	60,2
	Shore Härte (Grad)	64	63
	Abrieb (mm ³)	218	174

25

30

35

...

1 Beispiel 6: Modifizierte gefällte Kieselsäure in
Synthesekautschuk

Tabelle 4:

		1	2
5	Buna HÜls 1500 (SBR)	100	100
	Ultrasil VN 3	50	-
	Mit Si 69 modifizier- tes VN 3 (3 GT auf 100 GT Ultrasil VN 3)	-	50
10	ZnO, RS	4	4
	Stearinsäure	2	2
	Vulkacit CZ	2,25	2,25
	Schwefel	2	2
15	ML 4 100°C (Punkte)	144	125
	Zerreißfestigkeit (MPa)	12,8	16,5
	Spannungswert 300 % (MPa)	3,7	8,5
	Bruchdehnung (%)	630	470
	Weiterreißwiderstand (N/mm)	18	11
20	Firestone Ball Rebound (%)	42,9	47,6
	Shore Härte (Grad)	65	67
	Abrieb (mm³)	148	101

25

30

35

...

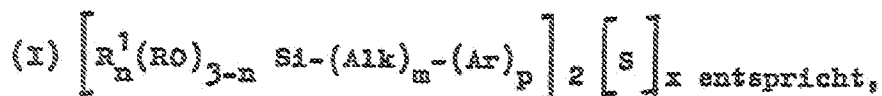
1

5 D e g u s s a Aktiengesellschaft
Frankfurt am Main

10 An der Oberfläche modifizierte synthetische
silikatische Füllstoffe, ein Verfahren zur
Herstellung und deren Verwendung

15 Patentansprüche

1. Synthetische silikatische Füll-
stoffe, an der Oberfläche modifiziert mit mindestens
einer Organosiliciumverbindung, dadurch gekenn-
20 zeichnet, daß die Verbindung wasserunlöslich ist
und der Formel (I)



25 in der bedeuten:

30 R und R¹ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-
atomen, den Phenylrest, wobei alle Reste R und R¹
jeweils die gleiche oder eine verschiedene Bedeu-
tung haben können, R eine C₁-C₄-Alkyl-C₁-C₄-Alkoxy-
gruppe,
n: 0, 1 oder 2

Alk: einen zweiwertigen, geraden oder verzweigten
Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
m: 0 oder 1

35 Ar: einen Arylenrest mit 6 bis 12 C-Atomen

1 p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, daß p und m nicht
gleichzeitig 0 bedeuten und
x: eine Zahl von 2 bis 8.

5 2. Verfahren zur Herstellung von Füllstoffen gemäß
Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

10 a) bis zu 80 Gew.-% mindestens eine Organo-
siliciumverbindung gemäß der Formel (I) in
Wasser emulgiert, gegebenenfalls in Anwesenheit
einer oberflächenaktiven Substanz

15 b) diese Emulsion mit der wässrigen Suspension
eines silikatischen, synthetischen
Füllstoffs bei einer Temperatur von 10 bis
50°C unter Rühren vermischt, daß in der Sus-
pension 0,3 bis 15 Gew.-% der Organosilicium-
verbindung(en) gemäß Formel (I), bezogen auf
den Füllstoff, enthalten sind,

20 c) das Gemisch gegebenenfalls auf eine Temperatur
von 50 bis 100°C aufheizt und

25 d) nach Ablauf von 10 bis 120 min den Füllstoff
abfiltriert und bei 100 bis 150°C trocknet
oder die Suspension sprühtrocknet.

30 3. Verwendung der Füllstoffe gemäß den Ansprüchen
1 und 2 in form- und vulkanisierbaren Kautschuk-
mischungen.